METHOD OF MAKING SOFT COPOLYAMIDE HAVING IMPROVED MECHANICAL PROPERTY

Publication number:	: JP54071191 (A)	Also published as:
Publication date:	1979-06-07	DP55021048 (B)
Inventor(s):	JIYAN GORETSUTO	JP1030896 (C)
Applicant(s):	RHONE POULENC IND	FR2407227 (A1)
Classification:		US4212777 (A)
- international:	C08G69/00; C08G69/34; C08G69/36; C08G69/00 ; (IPC1-7): C08G69/36	SG69185 (G)
- European:	C08G69/34; C08G69/36	more >>
Application number	: JP19780131761 19781027	
Priority number(s):	FR19770033341 19771028	
	e for JP 54071191 (A)	
Abstract of correspo	nding document: FR 2407227 (A1)	
	BTENIR DES COPOLYAMIDES SOUPLES AYANT DE BONNE	
	ANIQUES A PARTIR DE CAPROLACTAME ET DE DIMERE D'A	
	CARACTERISE D'UNE PART, PAR L'EMPLOI D'UN DIMERE D	
	D'ACIDE MONOFONCTIONNEL, D'AUTRE PART PAR L'OBTEN	
	NTS PARTICULIERS DU SEL AINSI QUE PAR LE CONTROLE F OLVANTS DE LA STOECHIOMETRIE.	RIGOUREUX
DAING CERTAING S	OLVANTO DE LA STOLOTIONETRIE.	

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭54—71191

⑤Int. Cl.²C 08 G 69/36

識別記号 5

録日本分類 26(5) E 112

26(5) E 122

26(5) E 011

庁内整理番号 6017 4 T

6911—4 J

発明の数 2

審查請求 有

(全 14 頁)

砂向上した機械的特性を有する軟質コポリアミ ドの製造法

②特 願 昭53-131761

②出 願 昭53(1978)10月27日

優先権主張 201977年10月28日30フランス

(FR) 3077/33341

70発 明 者 ジャン・ゴレット

フランス国エキユリ・リユ・ト ラミエ 2

⑪出 願 人 ローヌ・プーラン・アンデユス

トリ

フランス**国**75パリ・ユイテイエ ーム・アブニユー・モンテーニ

ユ22

何代 理 人 弁理士 倉内基弘

外1名

明 細 書

1 発明の名称 向上した機械的特性を有する軟質コポリアミドの製造法

2.特許請求の範囲

ムのどれかの中で塩のpHを測定することによつ て確定することを特徴とする改良法。

(2) 次の重合性成分、

カプロラクタム

40~95重量%

二量体酸とヘキサメチレンジアミンとの塩

5~60重量%

からコポリアミドを得ることを特徴とする特許請 求の範囲第1項記載の方法。

- (3) 二量体酸が18個の炭素原子を有する脂肪酸の飽和二量体より本質上なることを特徴とする特許請求の範囲第1~2項のいずれかに記載の方法。
- (4) 約25℃の温度において40~90重量系 好ましくは50~80重量系の水を含有する水と カブロラクタムとの溶媒混液中で約30~70系 の間形分を含有する濃厚溶液として二量体酸の塩 を得ることを特徴とする特許請求の範囲第1~3 項のいずれかに配載の方法。
- (5) 約 2 5 ℃ の温度において 3 0 ~ 6 0 重量 8 の水及び 5 ~ 9 0 重量 8 のイソブロバノールを含

特開昭54-71191(2)

有する水と1~4個の炭素原子を有するアルコールとの溶媒混液中で約30~70%の固形分を含有する濃厚溶液として二量体酸の塩を得ることを特徴とする特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の方法。

- (6) 40~50重量8の水を含有する水とメタ ノールとの混液を用いることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の方法。
- (7) 25~75 重量 5 の水を含有する水とイン プロバノールとの混液を用いることを特徴とする 特許請求の範囲第5項記載の方法。
- (8) 5~95 重量系の濃度を有する溶融カブロラクタム中の溶液として二量体酸の塩を得ることを特徴とする特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の方法。
- (9) 用いる酸塩の組成を、水及びアルコール、ジオール又はカブロラクタムを基材とした二成分又は三成分容媒混液中における5~50%好ましくは5~20%の固形分を有する該塩の溶液のPH値に従つて、化学量論に正確に觀整すること

タムを含有する水とカプロラクタムとの溶液に対してpHを測定することを特徴とする特許請求の 範囲第9項記載の方法。

(5) 特許 請求の範囲第1~14項のいずれかに 記載の方法に従つて得た共重合体。

3.発明の詳細な説明

を特徴とする特許請求の範囲第1~8項のいずれかに記載の方法。

00 30~55 重量 先好ましくは 45~55 重量 光 の エタノールを含有する 水とエタノールとの 容 液 に 対して p H を 測定する ことを 特 後 とする 特 計 請 求 の 範 囲 第 9 項 記載 の 方法 。

(11) 1 5 ~ 8 5 % 好ましくは 4 0 ~ 8 0 重量 % のイソプロパノールを含有する水とイソプロパノールとの溶液に対して p H を 測定することを特徴とする特許請求の範囲第 9 項記載の方法。

(2) 50~90 重量 % 好ましくは70~80 重量 % のブタノールを含有する水とブタノールとの 俗液に対してpHを測定することからなる特許請求の範囲第9項記載の方法。

(13) 25~80重量系好ましくは40~70重 量系のエチレングリコールを含有する水とエチレングリコールとの溶液に対してpHを測定するととを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の方法。

(4) 10~50重量を好ましくは20~40重量をのカプロラクタムを含有する水とカプロラク

ドの如き高い可撓性を有する多数のコポリアミドは、溶剤特に水の作用に対して高い感受性を示す。可撓性と良好な耐水性を併有する他のコポリアミドも提案された。挙げることのできる例は、米園特許第3、240、732号又はフランス国特許第1、395、076号に記載されるコポリアミドである。

カプロラクダム、二量体脂肪酸及びヘキサメチレンジアミンを基材にしそして 5 DaN/mm² よりも大きい引張強度を有する本質上線状の軟質コポ

特開昭54--71191(3)

本発明に従つた方法で使用されるカブロラクタムは、工業的にポリカブロラクタムを得るために 使用される化合物と同じ特性を有する。

同様に、ヘキサメチレンジアミンは、工業的にポリヘキサメチレンアジポアミドを得るために使用される化合物の特性を有する。

他方、不純物を通常含有する化合物である二量

記載の如き二量体酸でありそしてジアミンがヘキ サメチレンジアミンであるような場合には、最初 の方法を用いることができない。何故ならば、塩 は容易には分離精製することのできない石けんの 特性を有しているからである。第二の方法を実施 するためには、特定の溶剤を使用することが必要 であるが、通常使用される水は二量体酸又は得ら れる塩のどちらに対してもほゞ問囲の条件下に容 削でない。予想外にも、周囲条件下に慶厚な安定 溶液を得ることが可能であること、即ち、約25 ℃において水/カブロラクタム促液で少なくとも 30~70%の周形分の濃度を得ることが可能で あることが分つた。しかしながら、それよりも席 い温度でそれ故に恐らく高い濃度で操作すること も本発明の範囲外になるものではないことが全く 明白である。水/カプロラクタム混液は、好まし くは、40~90重量%の水更に正確には50~ 80重量%の水の組成を有する。水/カプロラク タム混液中におけるこれらの溶液は透明で、安定 で一般に低粘性であるので、取扱りのが容易であ 体脂肪酸は特定の組成を有しなければならない。
この二量体は 0.5 重量 8 以下好ましくは 0.1 重量 8 以下の一塩基性酸及び 2 よりも大きい塩基 6 を する 5 重量 8 以下の酸を含有しなければならず、そしてそれは 3 0 よりも小さいよう 素価を 7 なければならないことが分つた。メチルエステルの気相クロマトグラフによつて検出可能 基度 性酸を含有せずそして 2 よりも 1 0 のよう 薬価を 7 る約 3 8 の酸を含有しくは選定されよう。二量体 0 平均分子量は 5 6 5 程度である。

ジ酸及びジアミンから 誘導及びジアミンから 誘導及びジアミンから 誘導及びジアミンから 誘導及びジアミンから 誘導 なび 通常 使用される 工業 的方法は、第一段 階においてこのジ酸とジアミンとの化学 最齢的化合物 (塩)を得るためには 2 つの技術があり、即ち、塩をその溶液から晶出 精製 するか又はこの塩の濃厚溶液を得るが、この化学 最齢は、例えば p H メーターを用いて 監視且つ 割 節することができる。しかしながら、ジ酸が先に

る。その上、それらは、通常のポリアミド重縮合 プロセスに直接用いることができるという利点を 示す。

1つの可能な変形法は、溶媒として純カブロラクタムを使用することである。この場合には、67℃よりも高いがしかし高すぎてはいけない温度で操作することが必要である。何故ならば、塩の生成速度がもはや化学量論を適当に調節するのを不可能にするからである。反応は、好ましくは、約70~75℃の間でそして5~95重量多好ましくは5~50重量多の塩濃度で実施される。

他の変形法は、120℃以下好ましくは100 で以下の沸点を有し又は水と共に100℃以下の沸点を有し又は水と共に100℃以下の 沸点を有する共沸混合物を形成する排発をでする。水/アルコール混液としては、30~60 重量を対ましくは40~50 重量を対ましくは40~50 重量を対する水/エタノール混液、5~90 水量を有する水/エタノール混液、5~90 素質を有する水/エタノール混液、5~90 素質を有する水/エタノール混液、5~90 素質を有する水/エタノール混液、5~90 素質を有する水/エタノール混液、5~90 素質を有する水/エタノール混液、5~90 素質を有する水/エタノール混液、5~90 素質を有する水/エタノール混液、5~90

特開昭54-71191(4)

水/イソプロパノール混液、又は30~60重量 多の含水量を有する水/プタノール混液が好ましい。これらの混液で30~70重量多の塩濃度を 容易に得ることができる。

しかしながら、これらの溶液の使用は、重縮合を実施する前にアルコールを除去することを包含する。これは、アルコール又は水とのその共沸混合物を大気圧で蒸留すれば十分である。

問題とする溶媒中における電位差によつて且つ選 定した機度で容易に測定することができる。

塩溶液のpHを測定すると、所要の薬剤を加えることによつて重縮合に向けられる溶液の化学量 論を得ることが容易である。

この溶液は、所望ならば重合体の他の成分及び 添加剤と一緒に重縮合プロセスにおいて直接使用 することができる。

加えることのできる主な成分はカブロラクタムであるが、しかしカブロラクタムと共縮合することのできる少量の他の単量体を加えることも可能である。また、単量体に対して一般には 0.5 モル 8 以下 そして 0.2 モル 8 以下でさえのかなり 低い 割合で、連鎖停止剤として作用する一塩基性酸又は単官能性アミンの如き他の添加剤を導入することも可能である。

本発明に従つたコポリアミドは、重合体の縮合に一般的に使用される様々な方法によつて得ることができる。2つの方法が特に好適である。

エタノールの場合には、30~55 重量 8 好ましくは 45~55 重量 8 のエタノールが使用される。イソブロパノールの場合には、15~80 重量 8 のイソブロパノール好ましくは 40~80 重量 8 が使用される。ブタノールの場合には、ブタノール含量は 50~90 重量 8 好ましくは 70~80 重量 8 である。

エチレングリコールの場合には、この含盤は 25~80重量多好ましくは40~70重量多で ある。

カブロラクダムの場合には、溶液中のカプロラクダム含量は好ましくは 1 0 ~ 5 0 % の間で選定されそして更に好ましくは 2 0 ~ 4 0 % である。

化学量論的な塩に相当するpHは、溶媒の性質及び溶液の濃度によつて変動する。このpHは、

単量体が約90重量 名以下のカブロラクタムを含有するようなコポリアミドの場合には、好ましい方法は、反応媒体の温度を大気圧において約250~300℃に徐々に上昇させて溶媒及び重縮合水が均一に蒸留するのを確実にすることよりなる。次いで、重縮合は、溶触体を同じ温度において約1時間~数時間の間保つことによつて修止される。

温度を約250~300℃に上昇させながら大気 圧に徐々に下げられる。

上の方法における如くペーキング(baking) によつて重縮合が停止される。

両方の方法において、ペーキング時間は、落腔 重合体に乾燥窯業を吹付けることによつて欠短 ましくは真空を徐々に適用することによつて短縮 することができる。この後者の技術は、重縮合を 受けなかつた単量体の大部分を除去するという追 加的な利益を示す。もしこの方法によつて反応を 実施しないならば、重合体を熱水で洗浄すること によつて残留単量体及びある種の低分子量オリゴ マーを除去することができる。

本発明に従った方法によって得られる生成物は、ポリカブロラクタムのものと同等の引張破断力、周囲条件下での優秀な衝撃強度、向上した寸法安定性及び耐水性、並びに芳香族及び脂肪族クロロ炭化水業に対する良好な抵抗性の機械的特性を保持しながら多数の利益とりわけ可撓性及び永久弾性(これらは、二量体酸の割合によって制御する

される希釈条件下に20℃で測定された。

ポリアミドの固有粘度は、毛細管粘度計を用いて 2 5 ℃において約 1 0 0 配のm - クレゾール中に 0.5 分の乾燥重合体を含有する溶液について測定された。

$$v \text{ inh } (d1/g) = \frac{1}{c} \log \frac{t}{t_0}$$

C = g/d! 単位の溶液の正確な濃度

t = 砂単位の溶液の流れ時間

to =秒単位の純密剤の流れ時間

(Draft ISO/R. 307)

ポリアミドのガラス転移温度は、10℃/分の温度変化を用いて選案下の示差熱分析によつて得られる。

熱水で抽出することのできた生成物の含量は次 の態様で測定された。即ち、

一定重量に乾燥させた1008のポリアミド粒子を18の軟水で80℃において5時間処理する。粒子を溜ぎ、乾燥し、次いで一定重量pまで再び乾燥させる。

ことができる)を示す。更に、ポリカブロラクタムに比較して向上した透明性が見出される。耐加水分解性も良好である。

成形、押出又は紡糸に対する適合性も良好である。また、これらの重合体は、それらの高い融点 及び結晶化度による良好な熱機械的強度を有する。

この種のコポリアミドは、成形、射出成形、押出又は紡糸の分野において成功下に使用することができる。機械、建築、家電製品又は繊維工業の如き様々な分野においてこれらの共康合体の特性を必要とする様々な用途を考えることが可能である。

本発明に従つた方法によつて得られる共重合体の試験条件を以下に示す。

p H 測定は、 p H 単位の百分の 1 まで目盛付けをされた [®] Radiometer P H M 6 2 [®] p H メーターを用いて 2 0 ℃で実施される。

当量点におけるp H 値は、p H 単位の百分の 1 まで目盛付けをされた Radiometer PHM 6 2 ・ p H メーターを用いそしてp H 翻定に対して使用

抽出分 E % = 1 0 0 - p

また、この操作法は、重合体の洗浄条件を限定 する。

熱水で抽出することができた生成物を除去した後、非反射ドームを備え且つ白熱 類による照明を備えた ZEISS ・ ELREPHO ・ 光電型光度計を用いて粒体(約2 mx × 1 mx × 3 mm の寸法)に対してポリアミドの白色度を測定した。

白色度 % = 1 0 0 - P e

Pe= CIEによつて標準化された三刺激値 から推定される励起純度(%)

よう素価は、生成物 1 0 0 8 によつて結合されるよう素の重量であつて、ウイイス試薬を用いて 慣用法によつて測定される。

機械的特性は、実験室的トランスファー成形機を用いて常温成形型(15℃)に射出成形された 比較試験片に対して測定された。

成形前に、ポリアミドは、1 1 0 ℃において約 1 0 mH g の真空下に炉で 5 時間乾燥された。

成形した試験片は、コンデイショニングに先立

特開昭54-71191(6)

つて不括性雰囲気中で100℃において1時間安 定化される。

試験片は、次の態様でコンデイショニングされる。

EH O: 成形後にP₂O₅ デシケーター中において 2 5 ℃ で 2 4 時間保たれた試験片。

EH 50:平衡に達するまで25℃において重クロム酸ナトリウムの飽和溶液を含有するデシケーター中に保たれた試験片。

硬度は、 * Draft ISO/R 868 * に従つてショア D 硬度計を用いて 8 0 転×1 0 転×4 転の 成形像に対して測定される。

機械的曲げ特性は、 Draft ISO 178 で 従つて 8 0 mm × 1 0 mm × 4 mm 試験棒に対して 2 0 でで測定された。

機械的引張特性は、インストロン型張力計を用いてフランス標準規格 T 51034 (けん引速度 10 mm / 分) に従つて 2 mm 厚の H 。型試験片に対して 20 ℃で測定された。

以下の実施例では、ユニリバー・エメリー社に

よつて商品名 * Empol 1010 * の下に販売される 二量体酸(これは、18個の炭素原子を有する不 飽和脂肪酸の接触二量重合によつて得られる36 個の炭素原子を有する飽和酸である)の様々なパ ツチを用いるが、これらは、メチルエステルの気 相クロマトグラフによつて検出できる一塩基性酸 (単量体)を含有せず、又はこの分析法によつて 測定される一塩基性酸を 0.1% より少なく含有し、 且つ約10のよう薬価を有する。

例 1

水とイソブロパノールとの50/50(重量 比)混液中における50%濃度溶液としてへ キサメチレンシアミンと二量体脂肪酸との塩 の製造

プロペラ型攪拌器(3枚刃、回転速度300回転/分)を備えそして窒素雰囲気下に操作可能を1500の反応器に、003%の単量体及び約3%の三量体を含有する416509の二量体脂肪酸(ユニリパー・エメリー社によつて商品名

* Empol 1010 * の下に販売される)及び 25,000

のイソブロパノールを仕込んだ。

混合物を均質化し、そして反応器の自由空間を 窒素でパージした。次いで、前もつて 2 5 0 0 0 0 g の軟水中に溶解させた 8 3 4 9 8 の純ヘキサメ チレンジアミンを攪拌される塊体中に約 1 時間に わたつて均一に入れた。

得られた透明な溶液を約30分間均質化した。 約10cm³の少試料を採取し、そして塩の濃度を10%にするように水とイソプロパノールとの 混液(50/50重量比)で希釈した。この希釈 容液のpH値は、当量点におけるそれよりも大き かつた。

機厚裕液(50%機度)に、300%のイソブロバノールで希釈した600%の * Empol 1010 * 二量体脂肪酸及び300%の軟水を導入した。裕液を30分間均質化し、そして次いで、水とイソブロバノールとの混液(50/50 重量比)で10%機度に希釈した溶液に対して更にpH削定を実施した。希釈溶液のpH値は、当量点におけるそれよりもなお大きかつた。

機厚溶液に、 3 0 0 8 のイソプロパノールで希釈した更に 6 0 0 8 の Bmpol 1 0 1 0 二量体脂肪酸及び 3 0 0 8 の軟水を導入した。溶液を 3 0 分間均質化し、そして希釈溶液に対して更に p H 測定を実施した。希釈溶液の p H 値は、 p H 単位の 5 100 内まで当量点のそれに達した。

この態様で調整した濃厚溶液を抜出し、そして25℃において窒素雰囲気下に保つた。これらの条件下で、それは透明で、均質で且つ安定でありそして約2ポイズの見掛け粘度を有していた。

例 2

水とカブロラクタムとの 5 0 / 5 0 (重量比) 混液中における 3 3.3 % 濃度溶液としてへキ サメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の 製造

例 1 に記載した装置に、3 0,2 0 7 8 の軟水、3 0,2 0 7 8 の 軟水、3 0,2 0 7 8 の カブロラクタム及び 4,9 3 7 8 の 純ヘキサンメチレンジアミンを攪拌しながら仕込 んだ。

混合物を約1時間均質化し、そして反応器の自

特開昭54-71191(7)

由空間を霉素でパージする。

攪拌される溶液中に、0.065%の単量体を含有するユニリバー・エメリー社の25,270%の * Empol 1010 * 二量体脂肪酸を約1時間にわたつて均一に導入した。全体を30~1時間均質化した。

小試料を採取し、そして塩の機度を10%にするように水とイソプロパノールとの混液(4285/57.15 重量比)で希釈した。この希釈裕液は、次の組成を有していた。

二量体酸の塩

0.1部

カブロラクタム

0.1部

木

0.4部

イソプロパノール

0. 4 部

との쯈液のpH値は、当量点におけるそれより も小さかつた。

濃厚溶液にヘキサメチレンジアミンの666系 濃度水溶液を2608導入した。溶液を30分間 均質化し、次いで、上記の如くして10%の塩を 含有するように希釈された溶液に対して更にpH

した。

次いで、攪拌される塊体中に、その温度を 8 0 C よりも下に保ちながら、 0.0 6 5 %の単量体を 含有するユニリバー・エメリー社の * Empol 1010 * 二量体脂肪酸 4 1 4.6 6 8 を橋下沪斗に よつて均一に導入した。

二量体酸の添加が終了した後、塊体を70~ 75℃で1時間均質化した。

小試料を採取し、そして塩の濃度を 1 0 % にするように水とカブロラクタムとの 7 8.7 5/2 1.25 退液で希釈した。この希釈溶液の p H 値は、当量点におけるそれよりも小さかつた。

機拌される混合物に 7 0 ~ 7 5 ℃ で 0. 3 4 5 8 の純ヘキサメチレンジアミン及び 0. 3 4 5 8 のカプロラクタムを加えた。全体を 7 0 ~ 7 5 ℃ で 3 0 分間均衡化し、次いで更に小試料を採取しそして上記の如くして 1 0 % 機度に希釈した。 この液は、pH, pH, の 5 100 内で当量点のそれに達した。

この方法で調整した機厚溶液は、均質且つ透明 で、そして15℃で約35ポイズの見掛け粘度を 測定を実施した。希別務液のpH値は、pH単位の 5 内で当最点のそれに達した。

この方法で調整した機厚溶液を抜出し、そして 望素雰囲気下に25℃に保つた。これらの条件下 に、これは安定で、透明で且つ均質で、そして約 1.5ポイズの見掛け粘度を有していた。

例 3

容融カプロラクタム中の50% 濃度溶液としてヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造

反応器の自由空間を窒素でパージし、そして塊体を 7 0 ℃ に加熱した。カブロラクタムが溶 触したときに攪拌を開始し、次いで、攪拌される塊体に 8 5.3 4 8 の 純ヘキサメチレンジアミンを導入

有していたがしかし冷却時に約67℃で晶出した。 熱い間に500分の溶液を取出し、そして値ち に例11に従つてコポリアミドの製造に用いた。

溶液の残部を収容する反応器に150gの軟水を均一に導入した。混合物を冷却させながら均質化を実施した。約2ポイズの見掛け粘度を有する透明で、均質で且つ安定な溶液が25℃において 最終的に得られた。

例 4

水とイソプロパノールとの25/75(重量 比)混液中における70%濃度溶液としてへ キサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩 の製造

フレーム型攪拌器(回転速度 6 0 回転/分)、 1 & の商下戸斗及び窒素雰囲気下に操作するのを 可能にする薄管を備えた 1 0 & の反応器に、ユニ リバー・エメリー社の 4,0 7 4 8 の * Empol 1010 * 二量体脂肪酸(0.0 3 % の単量体を含 有する)及び 1,0 5 0 8 のイソブロバノールを仕 込んだ。

特開昭54-71191(8)

混合物を均質化し、そして反応器の自由空間を 窒素でパージした。次いで、攪拌される塊体中に、 た。希釈溶液のpH値は、pH単位の $\frac{5}{100}$ 内で当 5258の軟水及び5258のイソプロパノール を含有する混液に予め溶解させた8268の純へ キサメチレンジアミンを1時間にわたつて均一に て窶素雰囲気下に25℃に保つた。これらの条件 導入した。

得られた溶液を1時間均質化した。

小試料を採取し、そして塩の濃度を10%にす るように水とイソプロパノールとの混液(51.25 / 4 8.75 重量比)で希釈した。この希釈浴液は、 次の組成を有していた。

二量体酸の塩

0.1 部

0.45部

イソプロパノール

0.45部

この希釈俗液のpH値は、当量点におけるそれ ・よりも小さかつた。

次いで、濃厚溶液中に、水とイソプロパノール との25/15混液中のヘキサメチレンジアミン の70%濃度溶液5.85分を導入した。溶液を 30分間均衡化し、次いで、上配の如く10%濃

量体脂肪酸(メチルエステルのクロマトグラフに よつて検出可能な単量体を含有しない)の43667 8パッチを約1時間にわたつて均一に導入した。 塊体を1時間均質化した。

小試料を採取し、そして塩の滌度を10%にす るように水とカプロラクタムとの混液(716/ 224重量比)で希釈した。この希釈溶液は、次 の組成を有していた。

二量体酸の塩

0.1

カブロラクタム

0.225部

0. 6 7 5 部

この希釈溶液のPH値は、当量点におけるそれ よりも小さかつた。

水とカブロラクタムとの65/35混胺中のへ キサメチレンジアミンの35%濃度溶液 0.118 を濃厚溶液中に導入した。溶液を30分間均質化 し、そして上記の如く10%の塩を含有するよう に希釈された溶液に対して更にpH脚定を実施し た。希釈溶液のpH値は、pH単位の 5 100 内で当 量点のそれに達した。

度に希釈した溶液に対して更にpH測定を実施し 量点のそれに達した。

この方法で調整された濃厚溶液を抜出し、そし 下で、それは透明、均質且つ安定であり、そして 約17ポイズの見掛け粘度を有していた。

木とカプロラクタムとの65/35(重量比) 混液中の35%農産溶液としてヘキサメチレ ンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造

馬締形攪拌器(回転速度100回転/分)、 500 配の商下沪斗、温度計及び窒素雰囲気下に 操作するのを可能にする窒素導管を備えた2ℓの 反応器に、633.7.58の軟水、341.258の カプロラクタム及びB8338の純ヘキサメチレ ンジアミンを仕込んだ。

混合物を約1時間均質化し、そして反応器の自 由空間を窒素でパージした。攪拌される溶液に、 ニニリバー・エメリー社の * Empol 1010 * 二

この方法で調整した濃厚溶液を25℃において 窒素雰囲気下に保つた。これらの条件下において、 それは安定で、透明で均質で且つ流体であつた。

木とエタノールとの50/50(重量比)混 液中における50%濃度溶液としてヘギサメ チレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造 実験派1に記載の装置を使用した。

反応器に、ユニリバー・エミリー社の 3 3,2 3 0 タの * Empol 1010 * 二量体脂肪酸(0.03% の単量体を含有する)及び20,0008の純エタ ノールを仕込んだ。

混合物を均質化し、そして反応器の自由空間を 窒素でパージした。次いで、攪拌される塊体に、 20,0008の軟水中に子め溶解させたる170 8の純ヘキサメチレンジアミンを 1 時間にわたつ て均一に導入した。得られた透明な溶液を1時間 均質化した。

小試料を採取し、そして塩の濃度を10%にす るように水とエタノールとの混液(50/50無

特開昭54-71191(9)

量比)で希釈した。この希釈溶液のp H値は、p H 単位の $\frac{5}{100}$ 内で当量点のそれに達した。

この方法で鞠整した機厚溶液を抜出し、そして25℃において窒素雰囲気下に保つた。これらの条件下において、これは透明、均質且つ安定であり、そして約2ポイズの見掛け粘度を有していた。例 7

水とn-ブタノールとの40/60(重量比) 混液中の50%濃度溶液としてヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造 実験 M.3 に記載の装置を用いた。

反応器に、0.03%の単量体を含有するユニリバー・エメリー社の * Empol 1010 * 二量体酸 500%及び n - ブタノール 3 6 1 2 8 を仕込んだ。混合物を均衡化し、そして反応器の自由空間を窒素でパージした。

攪拌される溶液中に、24088の軟水に予め溶解させた1028の純ヘキサメチレンジアミンを15分間にわたつて均一に導入した。得られた透明な溶液を1時間均質化した。

寒龄

例3に記載の装置を用いた。

反応器に、ユニリバー・エミリー社の * Empol 1 0 1 0 * 二量体酸の 1,000 8 パッチ、及び 2 2 5.5 8 の軟水中に溶解させた 6 7 7 8 のカブロラクタムを仕込んだ。反応器の自由空間を窒素でパージした。混合物はゆつくりと攪拌された。得られた塊体は不均質であつた。次いで、攪拌される塊体中に、 6 7 7 8 のカブロラクタムと 2 0 3.5 8 の戦水との混合物を 1 5 分間にわたつて導入した。

塊体を1時間攪拌した。かなり流動性の不均質体が得られたが、これを25℃で放置させると、それは容易に分離して2つの不混和相になつた。これらの二つの不混和相は、その物体を10%~40%の間の全塩濃度を得るために水とカブロラクタムとの混液(25/75)で25℃にて希釈したときにもそのまふであつた。

(b) 軟水中の 4 0 5 濃度溶液としてヘキサメチ

溶液の108試料を採取し、そして攪拌しなが630.758のn-プタノール及び9258の軟水を加えることによつて希釈した。この希釈溶液のp H 値は、当量点におけるそれよりも大きかつた。

0.7 8 のプタノールで希釈した 1.2 8 の * Empol 1 0 1 0 * 二量体脂肪酸及び 0.5 8 の軟水を濃厚 溶液中に導入した。

溶液を30分間均資化し、次いで、上記の如く 希釈した溶液に対して更にpH側定を実施した。 希釈溶液のpH値は、pH単位の 5 内で当量点 のそれに達した。

この方法で調整した濃厚溶液を25℃において 窒素雰囲気下に保つた。これらの条件下で、これ は透明、均質且つ安定であり、そして約2ポイズ の見掛け粘度を有していた。

·例 8

(a) 水とカプロラクタムとの 2 5 / 7 5 (重量 比) 混液中の 4 0 5 濃度溶液としてヘキサメ チレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造

レンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造実験

例るに記載の装置を用いた。

反応器に、ユニリパー・エメリー社の * Empol 1 0 1 0 * 二量体酸の 3 0 0 8 パッチ、次いで 5 4 1 5 8 の軟水中に 6 1 8 の純ヘキサメチレンジアミンを溶解させた溶液を仕込んだ。反応器の自由空間を窒素でパージした。

得られた塊体は、不均質でそして攪拌するのが 困難であつた。塊体の温度を 1 5 分間にわたつで 8 0 ℃に上昇させた。この時、塊体はペースト状 で攪拌するのが困難であり、そして冷却時にゲル を生成した。

(c) 水とイソプロパノールとの90 / 1 0 混液中の40 % 農度溶液としてヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の製造実験実験 & 6 に載の装置を使用した。

反応器に、ユニリバー・エメリー社の * Empol 1 0 1 0 * 二量体酸の 3 0 0 8 パッチ次いで 5 4.2 8 のイソプロパノールを仕込んだ。反応器

特開昭54--71191(10)

の自由空間を窒素でパージし、そして混合物を均質化した。機拌される混合物中に、4873gの軟水に予め溶解させた61gの純ヘキサメチレンジアミンを1時間にわたつて均一に導入した。

均質化を 1 時間実施した。得られた塊体は不均質であり、そして 2 5 ℃で放置させると 2 つの不混和相を分離した。

例 9

* Kompol 1010 * による70/30 46-コ ポリアミドの製造

装置は、伝熱流体によつて加熱するための系、 攪拌器(3枚刃を持つブロペラ型、回転速度 300 回転/分)、蒸留塔及び窒素でパージするのを可 能にする系を備えた 150 ℓの反応器を含み、そ してこの反応器は、熱総殺管によつて100 ℓの オートクレーブに連結されていた。このオートクレーブに連結されてで加熱するための 16回転/分で回転するフレーム型攪拌器、加発 性生成物を凝縮収集するための導管(これは、ス チーム 噴射器によつて真空を適用するのを可能に

パーシした 1 0 0 ℓ のオートクレーブに反応器から塊体を排出させた。

オートクレーブ内の攪拌される塊体の温度を 3 0 分間にわたつて 2 6 0 ℃に次いで 2 時間にわ たつて 2 7 0 ℃に徐々に上昇させた。

次いで、塊体を 2 6 0 ~ 2 7 0 ℃ で均質化し続けながら約 3 0 分にわたつて 4 0 mmH 8 の圧力を徐々に確定した。

攪拌を停止させ、オートクレーブに5パールの 窒素圧を確定し、そして重合体を取出した。スト リップの形態でオートクレーブから押出した重合 体を冷水浴に通すことによつて冷却し、粒状化し そして乾燥させた。

得られた重合体は、透明で且つ僅かに乳白色で あり、そして次の特性を有していた。

v inh = 1.164 dl/g

E % = 1.54

融点 = 199℃

冷却時の結晶化点=137℃

白色度 = 8 5 %

もする)及び窒素でパージするのを可能にする系 が備えられていた。

50℃に予熱した1500の反応器に、例1に おける如くして水とイソプロパノールとの混散 (50/50)中の50%渡度溶液として翻製し たヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩 の溶液 2 7, 4 2 4 8 を導入した。 均質化を 1 5 分 間実施し、そしてカプロラクタム320008と テトラクロロメチレン中の消泡剤の6%濃度溶液 30 mlとを加えた。 3 パールの圧力を加え次いで 圧力を低下させるととによつてる回の窒素パージ を実施した。塔による均一左蒸留を確実にしなが ら、攪拌される塊体の温度を約2時間にわたつて 徐々に130℃に上昇させた。留出物の重量が 7,8008に達するまで塊体の温度を約130℃ に保つた。次いで、塔による均一な蒸留を維持し たがら塊体の温度を約235℃

に均一に上昇させ ŧο.

次いで、攪拌を停止させ、2 パールの窒素圧を 適用し、そして 2 5 0 ℃に予め予熱し且つ窒素を

安定化しそしてコンディショニングした射出成 形試験片に対して測定した機械的特性を以下の表 に記載する。

例 1 0

* Empol 1010 * による90/10 6,6-コポリアミトの製造

例9に記載の装置を用いた。

50℃に子熟した150℃の反応器中に、例1における如くして水とイソブロパノールとの混液(50~50)中における50%濃度溶液として製造したヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の溶液90~7~8を導入した。塊体を60℃に加熱しながら均質化を15分間実施した。次いで、軟水10,000%、カブロラクタム40,713%及びテトラクロロエチレン中の消泡剤の6%濃度溶液30℃を導入した。均質化を10分間実施し、そして3パールの圧力を適用し次いで圧力を低下させるととによつて3回の窒素パージを実施した。

塔による均一な蒸留を確保しながら、攪拌され

る塊体の温度を約2時間にわたつて130℃に徐々に上昇させた。留出物の重量が9660gに達するまで塊体の温度を約130℃に保つた。

次いで、攪拌を停止し、2パールの窒素圧を適用し、そして200℃に予熱して窒素でパージ済みの1000のオートクレーブに反応器からの塊体を排出させた。

提押される塊体を1時間にわたつて自然圧下に250℃に加熱した。約10パールの圧力に達した。塊体の湿度が約1時間で268℃に達するまで10パールの圧力下に均一な蒸留を実施した。塊体の温度を268~270℃に保ちながら大気圧下に268~270℃に1時間保ち、次いで、塊体を265~270℃に保ち且つ攪拌しながら18mmHgの圧力を40分間にわたつて徐々に確定した。

攪拌を停止し、オートクレーブに5パールの窒 薬圧を確定し、そして重合体を引出した。ストリップの形態でオートクレーブから押出した重合体

つて審融カプロラクタム中の50%濃度溶液として製造したヘキサメチレンジアミンと二量体脂肪酸よの塩の溶液を450g仕込んだ。

均質化を10分間(50回転/分)実施し、そして3パールの圧力を適用し次いで圧力を下げることによつて3回の窒素パージを実施した。3回目のパージを実施した後、約20/hr の窒素流れを定めた。

留出物(この最初の留分は、塊体の温度が約190℃に達したときに流出した)を集めながら、 機拌される塊体の温度を2時間にわたつて270 ℃に均一に上昇させた。

空栗を流しながら塊体を270℃で3時間均質化した。この間に、攪拌は徐々に20回転/分にされた。オートクレーブに5パールの窒素圧を定め、そして重合体を引出した。ストランドの形態でオートクレーブから押出した重合体を冷水浴中に通すことによつて冷却し、粒状化しそして乾燥させた。

得られた重合体は、透明でそして次の特性を有

を冷水浴に通すことによつて冷却し、粒状化し、 そして乾燥させた。

得られた重合体は、半透明でそして次の特性を 有していた。

v inh = 1 2 1 dl/g

E % = 0.54

融点=213℃

冷却時の晶出点=163℃

安定化しそしてコンデイショニングした射出成形試験片に対して測定した機械的特性を以下の表に記載する。

例 1 1

* Empoi 1010 * による50/50 4.6~コポリアミドの製造

装置は、伝達流体によつて加熱するための系、 螺旋帯攪拌器(速度 1 0 回転 / 分~ 7 5 回転 / 分)、 蜜素圧を適用するのを可能にする系及び揮発性生 成物を凝縮収集するのを可能にする導管を備えた 1 ℓのオートクレーブであつた。

75℃に子熱したオートクレーブに、例るに従

していた。

v inh = 1 di/g

E % = 3.9

融点 = 1 7 5 ℃

冷却時の晶出点=112℃

得られた重合体を上に限定した条件下に80℃で水洗した。安定化しそしてコンデイショニングした射出成形試験片に対して測定した洗浄重合体の機械的特性を以下の表に記載する。

例 1 2

* Empol 1010 * による80/20 66-コポリアミドの製造

装置は、伝達流体によつて加熱するための系、 螺旋帯攪拌器(速度10回転/分~75回転/分)、 蒸留塔、窒素圧を適用するのを可能にする系及び 揮発性生成物を凝縮収集するのを可能にする導管 を備えた18のオートクレープであつた。

5 0 ℃に子熱したオートクレープに、例2 に記載の如くして水とカプロラクタムとの混液 (5 0 / 5 0) 中の 5 3 5 5 濃度溶液として製造したへ

特開昭54-71191(12)

キサメチレンジアミンと二量体脂肪酸との塩の溶液300gを仕込んだ。

塊体を60℃に加熱しながら均質化を10分間 実施した(50回転/分)。機拌しながら300 gのカブロラクタムを導入し、均質化を10分間 実施し、そして3パールの圧力を適用し次いで圧 力を低下させることによつて3回の窒素パージを 実施した。3回目のパージを実施した後、約2ℓ /hr の窒素流れを定めた。

塔による均一な蒸留(塊体の温度が約110℃ に達したときに蒸留が開始)を確実にしながら、 攪拌される塊体の温度を90分間にわたつて徐々 に270℃に上昇させた。

窒素を流しながら塊体を270℃で3時間均質化した。この間に、攪拌は徐々に20回転/分にした。 窒素流送及び攪拌を停止させた。オートクレーブに5パールの窒素圧を定め、そして重合体を引出した。ストランドの形態でオートクレーブから押出した重合体を冷水浴に通すことによつて冷却し、粒状化し、そして乾燥させた。

得よりとする重合体の組成に従つて調整されると ころの方法を意味すると理解されたい。

得られた重合体の特性を以下の表に要約する。 第1表は、共重合体の製造に関する特徴及びそれらの熱的特性を示す。

第2表は、EH Oにおける乾燥共重合体の機 械的特性を示す。

第3表は、EH 50 でコンデイショニングした 共重合体の機械的特性を示す。

第4表は、問題とする密剤中に21日間潰漫した後に溶剤吸収量及び機械的特性を測定することによる共重合体の耐溶剤性を示す。

得られた重合体は、僅かに半透明でそして次の 特性を有していた。

 $v \text{ inh} = 1 \ 0 \ 6 \ d \ 1 / g$

E % = 5.9

融点 = 206℃

冷却時の晶出点=158℃

白色度=91%

得られた重合体を上に限定した条件下に80℃で水洗した。安定化しそしてコンデイショニングした射出成形試験片に対して測定した洗浄重合体の機械的特性を以下の表に記載する。

例 1 3 ~ 1 8

* Empol 1010 * による 6.6 - コポリアミド の製造

第 1 表 Empol 1010 によるら6 - コポリアミドの特性

	コポリアミ	トの組成(%)	製	造	法	コポリアミドの特性					
例%	6	6 EMPOL 1010	下記の例 版 に従 つた Empo l 1010のヘキサメ チレンジアミン塩①	従つた重縮合	重縮合の終り における圧力 mg H g	υ INH, dl/g	点 意 ***********************************	冷却時の 晶出点 C	② E %		
13	95	5	例 4	例 10	760	1.18	218	178	0		
1 4	95	5	1	10	60	1.34	214	167	1.68		
15	90	10	1	12	760	112	212.5	168	0		
10	90	10	1	10	. 18	1.21	213	163	0.5 4		
1 2	80	20	2	12	760	111	209	160	0		
16	80	20	6	9	70	1.21	205	153	2.66		
17	7 0	30	5	12	760	102	201	148	0		
9	70	30	. 1	9	40	116	199	137	1.54		
1 1	50	50	3	11	760	102	176	104	0		
18	50	50	2	1 2	40	1.04	174	112	196		
р-	ーヌ・ブーラ	ン社の重合体の	OTechnyl C 2	16 ポリアミト	٠6	1.12	225	173	0.7		
ľA	Y) Chimie	O " Rilsan	ı N "				162	102			

- ① Empol 1010 塩 6 = ヘキサメチレンジアミンとユニリバー・エメリー社の Empol 1010 二量体脂肪酸との塩
- ② E = O 共重合体は先に限定した条件下に洗浄された。 コポリアミドの固有粘度は工業用ポリアミド 6 のそれに類似することが分る。 コポリアミドの融点は高いましてある。

第 2 表

Empol 1010 によるら6-コポリアミドの特性

5. *	乾燥 重合体 EHOの特性										
				機械的	符 性						
例 16	Тд°С	ショアD硬度		3 [張 特	性 破断時の伸ひ					
			曲げ弾性率 DaN∕ _{₹₹} 2	流れ限界応力 DaN/mm²	破断時の応力 DaN∕ma²						
1 3			272±5								
1 4	28	85±0.5	160±16	6.2 ±0.2	67 ±03	420±60					
15			218±12								
10	36	85±0.5	200±10	5.8 ±0.1	69 ±04	5 1 0 ±7 0					
12	25	8.0±0.6	142±5	4.6 ±0.1	7.3 5±0.3	590±60					
1 6		8 0±0.5	82±5	3.8 ±0.1	7.8 ±0.1	570±20					
17	21	76±0.6	101±6	3.9 ±0.1	7.6 ±0.5	660±70					
9	16	78±0.5	86±7	3.7 ±0.1	7.1 ±0.4	590±40					
11	- 3	69±0.5	29.3±12	2.65±0.1	5.5 ±0.3	670±40					
18	- 4	7 0+0.5	299±24	2.25±0.2	5.6 ±0.4	620±50					
ポリアミト',6	4 2	86±0.5	290±10	69 ±01	6.5 ±0.4	400±50					
RILSAN N	. 3	68±0.2	20±2	1.8 ±0.3	5.1 ±0.5	600±55					

可撓性を表わす曲げ弾性率は二量体酸含量によつて制御できるが、しかし破断時の特性は 工業用ポリアミドのレベルのまゝであることを付記する。

第 3 表

Empol 1010 によるも6-コポリアミドの特性

Ì	EH 5 0 における重合体の特性										
8711 Ma				機械的特性							
	罗水量 %	TgC	ショアD硬度	Add A	引張特性						
				曲げ弾性率 DaN/m²	流れ限界応力 DaN∕ ■*	破断時の応力 DaN∕■	砂断時の伸び ★				
1 2	157	- 9	7 0.1 ± 0.3	4 8.5 ± 2	2.9±0.2	7.3±0.5	690±60				
1 7	1. 2	- 8	71 ± 0.5	38.8±15	3.1 ± 0.2	6.8±0.45	710±70				
1 1	0.42	- 18	634±04	2 5.6 ± 0.9	1.7±0.1	4.7±0.5	610±70				
ポリアミド6	2.5	- 3	77 ± 0.2	1 2 5 ± 3	5.0 ± 0.2		470±20				
RILSAN N	0.66	- 9	63.2±0.2	1 6 ± 0.5	1.4±0.05	4.5±0.6	340±40				

第 4 表

Empol 1010 による 4.6 - コポリアミドの特性

	溶剤中に 25℃ で 21 時間浸漬後の乾燥ポリアミドの特性												
例 溶剤 吸収量	ヘキサン				トリクロロエチレン				トルエン				
		機械的引張特性		Sache referri	機械的引張特性		溶剤	機械的引張特性					
	幣削 吸収量	流れ限界 応力	破断時の 応力	破断時の伸び	密剤 吸収量	流れ限界 応力	破断時の 応力	破断時の 伸び	吸収量	旅れ限界 応力	破断時の 応力	破断時の 伸び	
	z	DaN/	DaN∕ ≃	z	z	DaN/mm²	DaN/==	z	Z	DaN/set	DaN/mm²	z	
1 4	0. 6	4.4±0.1	6.3±0.6	420±60	3. 3	3.6±0.2	7.4±0.3	540±70	0.9				
10	0.55	4.9±0.2	7.4±0.3	520±60	6.5	2.6±0.1	7.7±0.4	750±50	1.4		:		
1 2	0. 3	4.2±0.2	8.2±0.5	600±70	1 5. 6	2.4±0.2	6.3±0.4	670±60	3. 1	3.2±0.2	7.0±0.2	580±70	
1 6	1.2	2.9±0.3.	8.5±1	750±70	1 8.5	2.0±0.2	67±06	640±70	6.4				
1 7	0. 7	3.5±0.1	7.7±0.6	680±40	2 3	19±005	4.5±0.3	590±60	5. 6	2.2±0.2	5.6±0.5	670±70	
9	1.55	3.1±0.3	6.5±0.6	530±70	29	1.45±0.15	5.4±0.3	760±70	9. 7				
1 1	5. 7	1.75±0.2	4.1±0.3	640±70	3 3.1	1.2±0.05	2.5±0.2	450±60	1 2.6	1.4±0.1	3.1±0.1	610±40	
1 8	5.7	1.5±0.15	4.6±0.4	660±50	3 8.5	1.1±0.1	27±12	450±50	1 3.3				
ポリアミド6	0.75	5.9±0.4	7.6±1	470±80	2.05	4.45±0.6	7.8±1.2	550±80	1. 3			ļ 	
RILSAN	4. 2	1.25±0.07	4.0±0.3	630±60	4 3	0.8±0.03	1.9±0.2	500±70	1 5.6	0.9±0.03	25±0.03	540±50	

各溶剤に対して、コポリアミドは、Rilsan N よりも大きくそしてある場合には工業用ポリアミド 6 と同じ程度である 極めて満足な抵抗性を有することが分る。